



93 / IFW
B

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **OZAWA, Yutaka, et al.**

Group Art Unit: 1796

Serial No.: 10/560,619

Examiner: **REDDY, KARUNA P.**

Filed: **December 14, 2005**

P.T.O. Confirmation No.: 6834

For: **ACRYLIC POLYMER EMULSION AND GLOVE FORMED FROM THE SAME**

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY FOR PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: November 16, 2007

Sir:

The Claim for Priority document **Japanese Appln. No. 2004-257801, filed September 6, 2004**, was made on December 14, 2005.

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

KRATZ, QUINTOS & HANSON, LLP

Daniel A. Geselowitz, Ph.D.

Agent for Applicants

Reg. No. 42,573

DAG/rmp

Atty. Docket No. **050573**
Suite 400
1420 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20005
(202) 659-2930



23850

PATENT & TRADEMARK OFFICE

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:

Application Number:

用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願

country code and number

your priority application,

used for filing abroad

or the Paris Convention, is

Significant(s):

Commissioner,
Japan Patent Office

肥塚雅博

出証番号 出証特 2 0 0 7 - 3 0 6 7 3 5 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P200400385
【提出日】 平成16年 9月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A41D 19/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市増位新町 1 - 8 - 3 メゾン花北 4 0 3
 【氏名】 小澤 豊
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市白国 1 - 6 - 1 6 メゾンジュネス 3 0 3
 【氏名】 高橋 伸明
【特許出願人】
 【識別番号】 591161900
 【氏名又は名称】 ショーワ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100113859
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 板垣 孝夫
 【電話番号】 06-6532-4025
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068087
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森本 義弘
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096437
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 笹原 敏司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 原田 洋平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 200105
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート 50～90 質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 80℃以上のビニル系単量体 9～49 質量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体 0.2～10 質量%と、分子量 280 以上の架橋性単量体 0.1～5 質量%との合計 100 質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックス。

【請求項 2】

炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート 60～80 質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 80℃以上のビニル系単量体 19～39 質量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体 0.5～5 質量%と、分子量 280 以上の架橋性単量体 0.3～3 質量%との合計 100 質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックス。

【請求項 3】

炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート 70～75 質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 80℃以上のビニル系単量体 23～28 質量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体 1～3 質量%と、分子量 280 以上の架橋性単量体 0.5～1.5 質量%との合計 100 質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックス。

【請求項 4】

炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレートが、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのいずれかである請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックス。

【請求項 5】

単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 80℃以上のビニル系単量体が、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートのいずれかである請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックス。

【請求項 6】

カルボキシ基をもったビニル系単量体がアクリル酸である請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックス。

【請求項 7】

分子量 280 以上の架橋性単量体がポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールジグリシジルエーテルである請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックス。

【請求項 8】

炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレートと、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 80℃以上のビニル系単量体と、カルボキシ基をもったビニル系単量体と、分子量 280 以上の架橋性単量体との合わせて 100 質量部に、さらに、プロピレングリコールポリブチレンモノアクリレート又は炭素数 10 以上のアルコキシ基をもった 3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート 0.1～5 質量部を加えた単量体を重合してなる重合体を含む請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックス。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の重合体ラテックスを用いて手型の浸漬法によって成型して得られた手袋。

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリル系重合体ラテックス及びそれからなる手袋

【技術分野】

【0001】

本発明はアクリル系重合体ラテックス及びそれからなる手袋に関し、特に、水性の成型材、被覆材、接着剤あるいは紙や繊維の加工処理剤などとして用いられるアクリル系重合体ラテックス、及び、これを用いて得られる家庭用、作業用、検査用、医療用等の手袋に関する。

【背景技術】

【0002】

水性の成型材、被覆材、接着剤、紙や繊維のための加工処理剤として、天然ゴムや、NBR系、SBR系、クロロプレン系、シリコン系等の合成ゴムや、フッ素系、アクリル系等の樹脂系の材料などが多く用いられている。しかしながら、これらの材料は、例えば家庭用、作業用、検査用、医療用等の手袋のための成型材料としては、引張り強度、伸び、耐アルコール性、引張り後の戻り挙動、装着感等、成型製品としての手袋の実用特性の点で、満足できるものはなかった。

【0003】

たとえば、特許文献1にはアクリル樹脂系ラテックスに亜鉛華や公知の樹脂架橋剤を添加して成型した手袋が記載され、特許文献2にはアクリル樹脂系ラテックスにシランカップリング剤を添加して成型した手袋が記載され、特許文献3には平均粒子径10～100 μ mのセラミック粒子あるいは有機充填剤粒子を含有するゴム層をアクリル系樹脂から得られた手袋の外表面に設けた手袋が記載され、特許文献4にはアクリル系樹脂にポリアクリル酸アンモニウムやポリカルボン酸系化合物のようなチキソトロピー性付与剤あるいは増粘剤を配合して得られた手袋が開示されている。

【0004】

しかし、これら特許文献1～4で用いられているアクリル樹脂は、n-ブチルアクリレートあるいはエチルアクリレートの重合体あるいはこれらに外部架橋剤を用いて架橋したものであって、十分な強度、耐アルコール性や後述する戻り特性を備えていない。これは、一般的なエマルジョンでは、強度・モジュラス・伸び・耐アルコール性などの絶対値や、伸びた後の戻り具合などのバランスに劣るためである。しかも、得られた成型品を乾燥架橋した場合は樹脂的すなわちペーパーライク性になり、ゴムライク性に欠けるために、手袋として感触的にも実用的でなかった。すなわち、物性・性能的に不十分であり、また手袋として感触的に不十分であるために、実使用されていないのが現状である。

【0005】

特許文献5には、酸価と水酸基価とを規定した懸濁重合体粒子の存在下にビニル単量体を乳化重合して得られた水性樹脂組成物が示され、この組成物は耐アルコールショック性、皮膜の耐水性などに優れたものである旨が示されている。その懸濁重合体として、メチルメタクリレート(MMA)45～75重量部、スチレン(ST)0～20重量部、n-ブチルアクリレート(n-BA)0～20重量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)0～20重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)0～25重量部、メタクリル酸(MAA)6～35重量部の重合体が記載されている([表1][表2])。また、乳化重合体として、MMA10～35重量部、ST10～20重量部、n-BA0～40重量部、2-EHA0～40重量部、2-HEMA5重量部、グリシジルメタクリレート(GMA)10～25重量部の重合体が示されている([表3])。

【0006】

しかしながら、このような複雑な手段を用いても、得られる手袋の特性は、強度、戻り特性の点で満足できるものではなかった。

【特許文献1】特開2000-355808号公報

【特許文献2】特開2001-89913号公報

【特許文献3】特開2001-295113号公報

【特許文献4】特開2002-194609号公報

【特許文献5】特開平10-265636号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる現状に鑑み、新しい水分散系重合体を得るとともに、この水分散系重合体によって、手袋などの成型品における、引張り強度、伸び、耐アルコール性、引張り後の戻り挙動、装着感等の実用特性を改善しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、アクリルにおける上記のような欠点を改善し、簡単な配合で外部架橋剤なしで熱乾燥及び熱架橋するのみで、優れた手袋を得ようとするものであり、疎水性の高級アルキルアクリレート単量体と長鎖系架橋性単量体とを導入することによって、ペーパーライクな触感でなく、ゴムライクな柔軟で戻り特性のあるラテックス状のアクリル系重合体の成型材料およびそれから得られる手袋を提供するものである。

【0009】

詳細には、本発明は、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート50～90質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体9～49質量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.2～10質量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.1～5質量%との合計100質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックスであることを内容とする。

【0010】

本発明によれば、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート60～80質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体19～39質量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.5～5質量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.3～3質量%との合計100質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックスであることが好適である。

【0011】

本発明によれば、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート70～75質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体23～28質量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体1～3質量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.5～1.5質量%との合計100質量%を重合してなる重合体を含む重合体ラテックスであることがさらに好適である。

【0012】

本発明によれば、上記において、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレートが、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのいずれかであることが好適である。

【0013】

本発明によれば、上記において、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体が、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートのいずれかであることが好適である。

【0014】

本発明によれば、上記において、カルボキシル基をもったビニル系単量体がアクリル酸であることが好適である。

本発明によれば、上記において、分子量280以上の架橋性単量体がポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールジグリシジルエーテルであることが好適である。

【0015】

本発明によれば、上記において、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレートと、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体と、カルボキシル基をもったビニル系単量体と、分子量280以上の架橋性単量体との合わせて100質量部に、さらに、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート又は炭素数10以上のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート0.1~5質量部を加えた単量体を重合してなる重合体を含有することが好適である。

【0016】

また本発明は、上記の重合体ラテックスを用いて手型の浸漬法によって成型して得られた手袋を内容とする。

【発明の効果】

【0017】

現在市場で、手袋の素材として、塩ビ(PVC)、天然ゴム(NR-Lx)、合成ゴム系(NBR-Lxなど)、ポリウレタン系(PU)などが使用されているが、本発明は、これに加えて、新たに、樹脂系(可塑剤入り)でないエマルジョン系のアクリル材料及びそれにより成型した手袋を提供するものである。エマルジョン系であることで、塩凝固浸漬によって簡単に手袋を作成可能であり、しかもNRやNBRなどのような加硫剤(S、ZnOなど)や加硫促進剤を必要とせず、用途によっては変色の原因となることを嫌う場合もあり、また加硫促進剤による第IV類アレルギー(肌かぶれ)の心配もない。また、溶剤や可塑剤を含まないため、溶剤回収の手数やブリード(可塑剤移行)の心配もない。また、手袋の製造に際しては、単に乾燥・熱架橋するだけでよく、簡単に薄手や極薄手の手袋を作ることが可能である。

【0018】

上記したように従来の技術においては、アクリレートエマルジョンは親水性なので安定であるが、塩凝固法での成膜性が悪く、また耐アルコール性が低いために食品加工やアルコール消毒を実施する用途ではまったく使用できなかった。これに対し本発明は、長鎖アクリレート系(疎水性)モノマーを導入し、かつ比較的アルキル部分が長い長鎖な特殊・機能性モノマー及び架橋性モノマーを導入することで、疎水性を付加することによる耐アルコール性の格段の向上を図ったものである。また柔軟性があり可撓性がある機能性・架橋性モノマーを用いることで、バランスが向上するとともに、ペーパーライクな樹脂感触でなくゴムライクな柔軟性と戻り性とを有するようになり、実使用可能なアクリル系手袋及びそれを成型するためのアクリル系エマルジョン原料を提供可能となったものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明で用いる炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリレート(以下、簡単のために「単量体(1)」と称することがある)は、本発明の重合体ラテックスの重合体成分の主要部を占めるソフトセグメントを形成する成分である。これは、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート(T_g : -85℃)、2-エチルヘキシルメタアクリレート(T_g : -15℃)、ラウリルアクリレート(T_g : 10℃)、ラウリルメタアクリレート(T_g : -65℃)などが挙げられる。これらを単独で、あるいは混合して使用することができる。なかでも、2-エチルヘキシルアクリレートは、重合反応性が高く、コストの点でも有利で、また得られる成型体の特性の点でも優れている。

【0020】

アルキル基の炭素数は8以上であることが必要である。8未満であると、所要の耐アルコール性が得られない。またアルキル基の炭素数は20以下であることが好ましい。20を越えると反応性が低下する傾向が生じる。

【0021】

単量体(1)の使用量は、重合体の全体を100質量%として50~90質量%である

ことが必要で、好ましくは60～80質量%であり、より好ましくは70～75質量%である。50質量%未満では得られる成型体の柔軟性が不充分であり、90質量%を越えると、柔らかくなりすぎて粘着性が出て、成型体の強度が低下する。

【0022】

本発明で用いる単体重合体としたときのガラス転移温度 T_g が80℃以上のビニル系単量体（以下、簡単のために「単量体（2）」と称することがある）は、そのビニル系単量体のホモポリマーの T_g が80℃以上のものであって、カルボキシル基をもたないものである。このビニル系単量体は、本発明の重合体のハードセグメントを形成するもので、具体例としてはアクリロニトリル（ T_g ：100℃）、スチレン（ T_g ：100℃）、メチルメタクリレート（ T_g ：107℃）等が挙げられる。これらを単独で、あるいは混合して使用することができる。なかでも、アクリロニトリルまたはこれを主体として混合系が、得られる成型体の耐アルコール性、耐水性、コストなどの点で優れている。なお、上記した各 T_g の値は、ウイリー社刊「ポリマーハンドブック」などの文献に記載されたデータや、モノマーメーカーのデータ情報などに基づくものである。 T_g が80℃以上であることにより、重合体が柔らかくなり過ぎないようにして、強度低下を防止するとともに、不必要なタック性すなわち粘着性が発現しないようにすることができる。このために、より好ましい T_g は85～120℃である。

【0023】

単量体（2）の使用量は、重合体全体を100質量%として9～49質量%であることが必要であり、好ましくは19～39質量%であり、より好ましくは23～28質量%である。9質量%未満では得られる成型体の強度、耐アルコール性が不充分となり、また49質量%を越えると成型体の感触が悪くなる。

【0024】

本発明で用いるカルボキシル基をもったビニル系単量体（以下、簡単のために「単量体（3）」と称することがある）は、乳化重合によって本発明の重合体を製造する場合に重合系の安定性に影響するとともに、重合時に架橋性単量体とともに架橋反応にも影響する。具体例としてはアクリル酸（ T_g ：106℃）、メタクリル酸（ T_g ：130℃）、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。その使用量は、重合体全体を100質量%として0.2～10質量%であることが必要であり、好ましくは0.5～5質量%であり、より好ましくは1～3質量%である。0.2質量%未満では得られる成型体の強度が不足し、10質量%を超えると成型体の耐アルコール性が低下する。

【0025】

本発明で用いる分子量280以上の架橋性単量体（以下、簡単のために「単量体（4）」と称することがある）は、ビニル基、エポキシ基、グリシジル基等の反応性基を2個以上有する比較的高分子量の反応性化合物であって、得られる重合体にゴム弾性や耐アルコール性などを付与するためのものである。この架橋性単量体の具体例としては、ポリ（テトラメチレン）グリコールジグリシジルエーテル（分子量約860）、炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレートの混合物（分子量約330）、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート（分子量約562）などが挙げられる。

【0026】

このうち、ポリ（テトラメチレン）グリコールジグリシジルエーテルは、たとえば、四日市合成社製の合成樹脂改質剤PTMG-DEGとして入手することができ、炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレートの混合物は、たとえば、四日市合成社製の合成樹脂改質剤TD-EXAとして入手することができる。プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレートは、たとえば、日本油脂社製の合成樹脂改質剤ブレンマー10APB-500Bとして入手することができる。

【0027】

この架橋性単量体すなわち単量体（4）の使用量は、重合体全体を100質量%として

0.1～5質量%であることが必要であり、好ましくは0.3～3質量%、より好ましくは0.5～1.5質量%である。0.1質量%未満では、得られる成型体の強度が不十分となり、また5質量%を超えると成型体の感触・風合いが悪くなる。単量体(4)とは相違して分子量が280以上でない架橋単量体、すなわち、たとえばグリシジルメタクリレート(GMA;分子量148)のような低分子量の架橋単量体では、得られる成型体の感触や風合いが悪くなる。ただし、成型体を少し硬くするなどの物性面での改質向上を目的として、これを極微量すなわち重合体全体を100質量%として0.5質量%以下で併用することは差し支えない。

【0028】

本発明の重合体は、前記単量体(1)(2)(3)(4)の合わせて100質量部に、さらにその他の単量体を10質量部まで使用することができる。10質量部を越えると、重合体の物性に悪影響を及ぼすおそれがある。このため、5質量部までの範囲とすることがより好ましい。特に、プロピレングリコールポリブチレンモノアクリレートなどの高級アルコールエポキシアクリレートや、炭素数10以上のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレートなどを0.1～5質量部用いることによって、得られる成型体の可撓性、柔軟性をさらに高めることができる。ジエチレングリコールジメタクリレート(たとえば日本油脂社製の合成樹脂改質剤ブレンマーPDE-100)も物性向上に寄与することが可能である。また、たとえば単量体(4)として上述のポリ(テトラメチレン)グリコールジグリシジルエーテル(四日市合成社製の合成樹脂改質剤PTMG-DEG)を用いた場合には、このようなさらなる改質を企図して、上記の炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレートの混合物(四日市合成社製の合成樹脂改質剤TD-EXA)を、単量体(4)としてではなく、上記の「その他の単量体」として添加することが好適である。

【0029】

また、一般的なカルボキシル基を有するアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などを0.5～5質量部用いると、系の安定性に寄与するとともに架橋にも影響し成型品の強度などに関与する。なお、親水性のため、5質量部を越えて用いると耐アルコール性が低下しやすい傾向となる。

【0030】

本発明の重合体ラテックスに含有される重合体の重合方法は、特に限定されない。塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などを採用できる。なかでも、ラテックス状の重合体を製造するうえにおいては、乳化重合法が有利である。また重合方式は、バッチ式、シード・バッチ式、エマルジョンプロップ式、連続式などを採用できるが、得られる重合体の性能のバランスの点と、重合体の分子量を増大させて成膜性を向上させる点とからみて、主単量体(1)(2)はバッチ式で重合させることが好ましい。これに対し、機能性・架橋性単量体(3)(4)は反応途中に添加するほうが好ましい場合もある。

【0031】

塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法で得られた重合体は、さらに水系の乳化状態にすることが必要である。重合体を乳化状態にする際に用いる乳化剤あるいは乳化重合法で用いる乳化剤としては、アニオン系やアニオンノニオン系などの界面活性剤を使用できる。

【0032】

重合開始剤としては、パーオキサイド系、アゾビスイソニトリル系、APS(過硫酸アンモニウム)やKPS(過硫酸カリウム)などの過硫酸塩系、レドックス系などの開始剤を使用できる。開始剤の使用量は、単量体(1)～(4)と前記したその他の単量体との合わせて100質量部に対し、0.05～3質量部程度であることが好適である。重合開始剤は、重合初期に全量添加しても、重合反応中に分割して添加しても、また重合反応終期に一部を追加してもよい。分割添加したり、重合終期に一部を追加添加したりすることは、重合時間を短縮したり、単量体の重合添加率を向上させたりするうえで効果的である。単量体(1)～(4)についても、全量を一括添加しても、連続的に添加しても、また一部を重合中期や終期に追加添加しても良い。重合温度は、通常40～85℃程度が採用

される。重合終期に重合温度を上昇させて、重合時間を短縮させたり、単量体の重合添加率を向上させたりすることもできる。

【0033】

重合法として、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法を採用した場合は、得られる重合体を単離するか、ケーキ状とするか、スラリー状とした後に、前記界面活性剤の水溶液に分散させ、乳化させる。重合法に乳化重合法を採用した場合は、乳化重合反応液をそのまま成型のための浸漬法等に使用できる。

【0034】

このようにして得られた重合体ラテックスには、さらに、酸化チタンなどの顔料、シリカなどのフィラー、増粘剤、pH調整剤等の添加剤を添加することができる。手袋の成型時には、重合体のための凝固剤としての硝酸カルシウムあるいは塩化カルシウムなどの水溶液あるいはアルコール溶液を、金属製、セラミック製あるいは木製の手型の表面に付けた後、本発明の重合体含有ラテックスに手型を浸漬し、引き上げて加熱乾燥し、その後に反転して手型から離型することで、手袋の成型品を得ることができる。加熱を行うと、まず水分が蒸発し、その後に架橋によるキュアリングが行われる。

【0035】

[実施例]

以下に、実施例によって本発明をより具体的に説明する。なお、得られる成型品の物性評価は、次の方法によった。

【0036】

常態引張り強度（破断強度）：浸漬成型によって得た成型膜からJIS 3号のダンベルを試験片として切り出し、LLOYD社の引張り試験機LR-5Kを用い、チャック間隔60mm、標線20mm、引張り速度500mm/分、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で、JIS K 6259、6251に準拠して評価した。評価値は、下記の式によって求めた。

【0037】

$$\text{引張強度 (MPa)} = F_B / A$$

ただし、 F_B は破断時の引張力(N)、 A は試験片の断面積(mm^2)である。

【0038】

モジュラス：100%伸び時の引張力を常態引張り強度と同条件で測定して、下記の式によって求めた。

【0039】

$$\text{モジュラス (MPa)} = F_{100\%} / A$$

ただし、 $F_{100\%}$ は100%伸び時の引張力(N)である。

【0040】

伸び：常態引張り強度を求める際に試験片が破断したときの伸びによって評価した。このとき、試験片に一对の標線を記し、試験前の標線間距離を L_0 (mm)とし、試験により標線間距離が伸びて試験片が破断したときの標線間距離を L_1 (mm)として、下記の式によって求めた。

【0041】

$$\text{伸び (\%)} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

【0042】

耐アルコール性（破断強度）：上記と同様にしてJIS 3号のダンベルを切り出し、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ の70%エタノールに5分間浸漬させた後に取り出し、サンプルを軽く拭ってから上記と同様の引張り試験を行い、評価した。

【0043】

戻り残留率：浸漬成型によって得た成型膜から幅1cm、長さ10cmのサンプルを切り出し、間隔80mmの標線をつけた。そして、上記引張り試験と同様に、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で、サンプルを約2秒で160mmまで引張り、その後引張りを開放して緩和させた。緩和10秒後に標線間隔(mm)を測定し、次の式によって戻り残留率を求めた。

【0044】

戻り残留率 = $\{ (\text{測定標線間隔} - 80) / 80 \} \times 100 (\%)$

【0045】

膜厚: ミットヨ社製の膜厚測定器 PK-1012 SU を用いて測定した。

【0046】

(実施例1)

コンデンサーと攪拌器とを備えた 3 L 反応機に、界面活性剤エマル 2 F (ラウリル硫酸ナトリウム、花王社製) 7.5 g と、蒸留水 1335 ml とを仕込み、攪拌した。さらに重合開始剤としての APSO. 2 g、反応触媒としての NaHSO_3 0.2 g を仕込み、また次の単量体を仕込んで、50℃で重合を開始した。なお、単量体(4)としては、炭素数 12 と 13 のアルコキシ基をもった 3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートの混合物 (四日市合成社製の合成樹脂改質剤 TD-EXA) を用いた。

【0047】

2-EHA [単量体(1)]	710 g
アクリロニトリル [単量体(2)]	260 g
アクリル酸 [単量体(3)]	20 g
TD-EXA [単量体(4)]	10 g

【0048】

重合開始後 4 時間で温度を 65℃に昇温し、さらに重合開始後 7 時間で 85℃に昇温し、その 1 時間後に温度を下げ、重合停止剤およびアクリル酸に対する中和剤として作用するアンモニア水を添加して重合を終了させた。

【0049】

(実施例2)

単量体(4)として、TD-EXA 10 g に代えて、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート (日本油脂社製の合成樹脂改質剤 プレンマー 10APB-500B) 10 g を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0050】

(実施例3)

単量体(4)として、TD-EXA 10 g に代えて、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテル (四日市合成社製の合成樹脂改質剤 PTMG-DEP) 10 g を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0051】

(実施例4)

単量体(4)として TD-EXA 17.5 g を使い、2-EHA [単量体(1)] の配合量を 702.5 g に変更した。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0052】

(実施例5)

単量体(4)として、TD-EXA 10 g に代えて、PTMG-DEP 10 g と、TD-EXA 5 g と、10APB-500B 5 g とを用いた。また、2-EHA [単量体(1)] の配合量を 700 g に変更した。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0053】

(実施例6)

実施例 1 の単量体(1) ~ (4) 及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0054】

2-EHA [単量体(1)]	720 g
アクリロニトリル [単量体(2)]	250 g
アクリル酸 [単量体(3)]	20 g
PTMG-DEP [単量体(4)]	10 g

【0055】

(実施例7)

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

【0056】

2-EHA [単量体(1)]	710 g
アクリロニトリル [単量体(2)]	250 g
アクリル酸 [単量体(3)]	20 g
PTMG-DEP [単量体(4)]	10 g
TD-EXA [単量体(4)]	5 g
10APB-500B [単量体(4)]	5 g

【0057】

(実施例8)

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

【0058】

2-EHA [単量体(1)]	717.5 g
アクリロニトリル [単量体(2)]	250 g
アクリル酸 [単量体(3)]	20 g
PTMG-DEP [単量体(4)]	7.5 g
TD-EXA [単量体(4)]	5 g

【0059】

以上の実施例1～8の単量体の重合転化率はいずれも95%以上であった。

【0060】

得られた重合体ラテックスの固形分100重量部に対し、pH調整剤としての水酸化カリウム0.12質量部と、同様にpH調整剤としてのアンモニア0.65質量部と、消泡剤(東レシリコン社製SM-5512)0.005質量部とを添加して、ラテックスを調整した。

【0061】

次に、セラミック製の手型に、メタノール100重量部、硝酸カルシウム25質量部、炭酸カルシウム10質量部、濡れ剤(花王社製エマルゲン1135s-70)0.05重量部からなる、調整ラテックスのための凝固剤を付けた後、その手型を調整ラテックスに浸漬した。その後、浸漬した手型を引き上げ、75℃で3分間乾燥させて成型し、水又は温水で1分間のリーチングを行うとともに、その後に75℃から140℃で加熱乾燥・架橋し、次いで成型体を反転して手型から離型させ、手袋を得た。得られた手袋の平坦部からサンプルを切り出し、物性評価を行った。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	モノマー組成 (質量%)				架橋モノマー組成 (質量%)				Tg (℃)	膜厚 (mm)	性 能						
	2EHA	BA	AN	AA	PTMG -DEP	TD- EXA	APB- 500B	PDE -100			GMA	機械的性能			耐70℃ 性 (MPa)	戻り 残留率 (%)	総合 評価
												引張強度 (MPa)	伸び (%)	伸び (%)			
目標値											15<	<2.5	500<	7.5<	<10		
実施例 1	71		26	2		1			-52	0.09	14.6	1.1	585	7.4	9	○	
実施例 2	71		26	2			1		-52	0.14	14.8	2.6	509	6.3	14	△	
実施例 3	71		26	2	1				-52	0.14	16.5	1.6	543	8.0	9	◎	
実施例 4	70.25		26	2		1.75			-50	0.14	18.1	1.6	547	7.4	13	○	
実施例 5	70		26	2	1	0.5	0.5		-49	0.12	20.6	2.2	525	10.0	13	○	
実施例 6	72		25	2	1				-53	0.13	17.5	1.4	541	7.6	8	◎	
実施例 7	71		25	2	1	0.5	0.5		-50	0.115	18.9	1.9	512	7.2	9	○	
実施例 8	71.75		25	2	0.75	0.5			-52	0.125	19.1	1.4	589	7.6	8	◎	
比較例 1	市販品 (可塑剤入りアクリル)											7.6	1.2	357	2.0	10	×
比較例 2		83	15	2					-38	0.11	12.6	0.5	599	2.3	4	×	
比較例 3	71		26	2					1	-52	0.13	21.9	4.2	391	2.5	33	×
比較例 4	72		26	2						-54	0.12	17.2	2.9	533	7.3	20	×
比較例 5	71		26	2				1		-52	0.14	6.7	2.0	740	3.3	3	×

【0063】

(比較例1)

可塑剤入りアクリル樹脂で成型された市販のアクリル手袋(千代田化成社製)から同様のサンプルを切り出し、特性評価を行った。その結果を表1に示す。

【0064】

(比較例 2)

実施例 1 の単量体 (1) ~ (4) 及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0065】

n-ブチルアクリレート [ソフトセグメント]	830 g
アクリロニトリル [ハードセグメント]	150 g
アクリル酸 [安定剤・架橋反応剤]	20 g

【0066】

(比較例 3)

実施例 1 の単量体 (1) ~ (4) 及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。すなわち、架橋剤にグリシジルメタクリレート (GMA、分子量 148) を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0067】

2-EHA [単量体 (1)]	710 g
アクリロニトリル [単量体 (2)]	260 g
アクリル酸 [単量体 (3)]	20 g
GMA	10 g

【0068】

(比較例 4)

実施例 1 の単量体 (1) ~ (4) 及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。すなわち、単量体 (4) は用いなかった。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0069】

2-EHA [単量体 (1)]	720 g
アクリロニトリル [単量体 (2)]	260 g
アクリル酸 [単量体 (3)]	20 g

【0070】

(比較例 5)

実施例 1 の単量体 (1) ~ (4) 及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。すなわち、架橋剤にジエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂社製 PDE-100、分子量約 260) を用いた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして、重合を行った。

【0071】

2-EHA [単量体 (1)]	710 g
アクリロニトリル [単量体 (2)]	260 g
アクリル酸 [単量体 (3)]	20 g
PDE-100	10 g

【0072】

比較例 2 ~ 5 に関し、上記と同様にして物性評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0073】

上記の物性において、引張強度は 15 MPa を超えた場合に良好であるとし、モジュラスは 2.5 MPa 未満の場合に良好であるとし、伸びは 500 % を超えた場合に良好であるとし、耐アルコール性は 7.5 MPa を超えた場合に良好であるとし、戻り残留率は 10 % 未満の場合に良好であるとした。

【0074】

反対に、引張強度は 10 MPa 未満の場合に不良であるとし、モジュラスは 2.5 MPa を超える場合に不良であるとし、伸びは 500 % 未満の場合に不良であるとし、耐アルコール性は 7 MPa 未満の場合に不良であるとし、戻り残留率は 15 % を超える場合に不良であるとした。

【0075】

これらの値は、NBR手袋のJAS規格及びNBR、NR、PVC等の極薄手手袋の評価値を参考にして設定した。

【0076】

総合評価は、次の基準によった。

【0077】

◎：機械的性能と耐アルコール性と戻り残留率とのすべてが良好

○：上記の「良好」の基準を満たさない項目があるが、良好と判断できる

△：上記の「不良」と判断される項目を有する

×：上記の「不良」と判断される項目を有し、それが欠点・問題点と認められる

【0078】

実施例1及び実施例4は、単量体(4)として、TD-EXA {3-アルコキシ(C12 & C13)-2-ハイドロキシプロピルアクリレート} 単独で、それぞれ添加量を変えたものである。添加量を増やすと(実施例4)、引張強度は増すが戻り性が若干悪くなり、添加量を減らすと(実施例1)、戻り性は良いが引張強度が若干低くなった。いずれにせよ、TD-EXAを用いると、比較例4の用いない場合と比べて添加効果が認められ、引張強度・モジュラス・戻り性に効果が見られ、引張強度が高くなってもモジュラスが低く柔軟性を有し、戻り性も改善されており、よりゴムライク性になっていることが確認できた。

【0079】

実施例2は、単量体(4)として10APB-500B(プロピレングリコールポリブチレングリコールエポキシアクリレート)を単独で用いたときの効果を示しており、比較例4の用いない場合と比べて戻り性に改善が見られた。その他の物性はほどほどであるので、後述するように(実施例5、実施例7)他の架橋モノマーと組み合わせて用いることが好適であった。

【0080】

実施例3は、単量体(4)としてPTMG-DEP(テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル)を単独で添加したときの効果を示している。全体的にバランスが良く、相応の効果が認められ、戻り性も効果優良で柔軟性に優れたものであり、単独で使用可能であった。

【0081】

実施例5は、単量体(4)として、TD-EXAと10APB-500BとPTMG-DEPとの3者を組み合わせたもので、よりいっそうの向上が認められた。

【0082】

実施例6は、実施例3と比較してAN(アクリロニトリル)を1質量%減らしたものであるが、実施例3とほとんど同様の結果が得られた。なお、戻り性は、さらに若干改善された。

【0083】

実施例7、実施例8も同様で、単量体(4)の2者、3者を組み合わせたものであったが、全体的にバランスの取れた柔軟性のあるゴムライクなポリマーが得られているのが認められた。特に、実施例8のものが、全体のバランス上から、目標値に対して最も優れたものであった。

【0084】

比較例1は、市販されているアクリル手袋であって、アクリル樹脂に可塑剤を入れたものであり、その手袋を購入して評価に供したものであった。そうしたところ、強度・伸び・耐アルコール性のいずれも悪いものであった。

【0085】

比較例2は、単量体(1)に代えて炭素数8未満のアクリレート(ブチル系)を使用したラテックス(エマルジョン)についてのもので、柔軟性は有するが強度・耐アルコール性に欠けるものであった。

【0086】

比較例 3 は、架橋モノマーに短鎖のグリシジル基である GMA（グリシジルメタクリレート、分子量 148）を使用したため、モジュラスが高く、伸びが小さく、耐アルコール性も悪く、戻り性が極端に悪く、これらより樹脂ライク化していると判断することができた。すなわち、分子量が 280 に満たない単なるグリシジル基架橋では、強度は出ても、感触・物性が悪いものであった。

【0087】

比較例 4 は、架橋モノマーを用いなかったため、戻り性が悪く、ゴムライク化していないものであった。

【0088】

比較例 5 は、架橋モノマーとして PDE-100（ジエチレングリコールジメタクリレート）を使用したため、比較例 3 と同様に架橋モノマーの分子量が 280 未満であり、したがって、伸び、戻り性には効果あるものの、強度・耐アルコール性が極端に劣ったものであった。ただし、単独では上記のようにバランスに欠けるが、単量体（4）と組み合わせて用いれば使用可能であると思われるものであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新しい水分散系重合体を得るとともに、この水分散系重合体によって、手袋などの成型品における、引張り強度、伸び、耐アルコール性、引張り後の戻り挙動、装着感等の実用特性を改善する。

【解決手段】 重合体ラテックスであって、炭素数 8 以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタアクリレート 5 0 ～ 9 0 質量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 T_g が 8 0 ℃ 以上のビニル系単量体 9 ～ 4 9 質量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体 0 . 2 ～ 1 0 質量%と、分子量 2 8 0 以上の架橋性単量体 0 . 1 ～ 5 質量%との合計 1 0 0 質量%を重合してなる重合体を含有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-257801
受付番号	50401502117
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成16年 9月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	591161900
【住所又は居所】	兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地
【氏名又は名称】	ショーワ株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100113859
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区西本町一丁目十番十号（西本町 全日空ビル四階） 森本特許事務所
【氏名又は名称】	板垣 孝夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100068087
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 0 番 1 0 号 西 本町全日空ビル 4 階 森本特許事務所
【氏名又は名称】	森本 義弘

【選任した代理人】

【識別番号】	100096437
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 0 番 1 0 号 西 本町全日空ビル 4 階 森本特許事務所
【氏名又は名称】	笹原 敏司

【選任した代理人】

【識別番号】	100100000
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 0 番 1 0 号 西 本町全日空ビル 4 階 森本特許事務所内
【氏名又は名称】	原田 洋平

特願 2 0 0 4 - 2 5 7 8 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 1 6 1 9 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 4 月 1 8 日
[変更理由] 名称変更
住 所 兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地
氏 名 ショーワ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 6 年 6 月 1 5 日
[変更理由] 名称変更
住 所 兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地
氏 名 ショーワグローブ株式会社